

LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR FREEZER

Publication number: JP2003342591

Publication date: 2003-12-03

Inventor: KAIMAI TAKASHI; TAKAHASHI HITOSHI

Applicant: JAPAN ENERGY CORP

Classification:

- **international:** C10M105/38; C10N20/02; C10N40/30; C10M105/00;
(IPC1-7): C10M105/38; C10N20/02; C10N40/30

- **european:**

Application number: JP20020154646 20020528

Priority number(s): JP20020154646 20020528

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003342591

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lubricating oil having suitable compatibility and solubility toward a hydrocarbon coolant and/or HFC coolant, further minimizing the sedimentation of a solid material at low temperatures, especially reducing the abrasion of a sliding part of a compressor for improving endurance.

SOLUTION: This lubricating oil composition uses a hydrocarbon coolant comprising esters obtained by mixing 10-60 wt.% ester of pentaerythritol with 2-ethylhexanoic acid, 10-50 wt.% ester of neopentyl glycol with 2-ethylhexanoic acid and 20-60 wt.% ester of pentaerythritol with a mixture of 2-ethylhexanoic acid and 3,5,5-trimethylhexanoic acid at (3/7)-(7/3) mixing weight ratio, and having 10-50 mm²/s dynamic viscosity at 40[deg.]C, and/or a hydrocarbon coolant obtained by substituting a part of hydrogen with fluorine.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-342591

(P2003-342591A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003.12.3)

(51) Int.Cl.
C 10 M 105/38
// C 10 N 20:02
40:30

識別記号

F I
C 10 M 105/38
C 10 N 20:02
40:30

テマコード(参考)
4 H 10 4

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全5頁)

(21) 出願番号 特願2002-154646(P2002-154646)

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー
東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(22) 出願日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(72) 発明者 関米 貴
埼玉県戸田市新曾南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内(72) 発明者 高橋 仁
埼玉県戸田市新曾南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内(74) 代理人 100090941
弁理士 藤野 清也 (外2名)

Fターム(参考) 4H104 BB34A EA02A PA20

(54) 【発明の名称】 冷凍機用潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】 炭化水素冷媒及び/又はHFC冷媒に対して適度の相溶性、溶解性を有し、さらに低温における固形物の析出を最小にし、特にコンプレッサー摺動部の摩耗を低減して耐久性を向上した冷凍機油を提供すること。

【解決手段】 ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸のエステルを10~60重量%、ネオペンチルグリコールと2-エチルヘキサン酸のエステルを10~50重量%、及びペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸を混合重量比3/7~7/3で混合した混合物とのエステルを20~60重量%で混合したエステルを含み、40°Cにおける動粘度が10~50mm²/sであることからなる炭化水素冷媒及び/又は水素の一部をフッ素置換した炭化水素冷媒を用いた冷凍機用潤滑油組成物。

FP05-0045
2004-11/1
'05.6.14
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 1) のエステルを 10~60 重量%、2) のエステルを 10~50 重量%、及び 3) のエステルを 20~60 重量% 含み、40°Cにおける動粘度が 10~50 mm²/s である混合エステルからなる、炭化水素冷媒及び／又は少なくとも一部の水素をフッ素置換した炭化水素冷媒を用いた冷凍機用潤滑油組成物、
 1) ペンタエリスリトールと 2-エチルヘキサン酸とのエステル
 2) ネオペンチルグリコールと 2-エチルヘキサン酸とのエステル
 3) ペンタエリスリトールと、2-エチルヘキサン酸及び 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸を混合重量比 3/7~7/3 で混合した混合物とのエステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン等の炭化水素冷媒及びジフルオロメタン、テトラフルオロエタン等の少なくとも一部の水素をフッ素置換した炭化水素冷媒を使用する冷凍機用潤滑油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、冷凍機、空調機、冷蔵庫等には、冷媒としてフッ素と塩素を構成元素とするフロン、例えばクロロフルオロカーボン (CFC) である R-11 (トリクロロモノフルオロメタン)、ジクロロジフルオロメタン (R-12)、ハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) であるモノクロロジフルオロメタン (R-22) 等のフロンが使用されてきたが、近年のオゾン層破壊問題に関連し、国際的にその生産及び使用が規制され、現在では、塩素を含有しない、例えば、ジフルオロメタン (R-32)、テトラフルオロエタン (R-134 又は R-134a) などの新しい水素含有フロン冷媒に転換されてきている。また、最近は、炭素数 1~5 程度の低級炭化水素やアンモニア、二酸化炭素等がオゾン層を破壊することなく、地球温暖化への影響も前記の塩素系あるいは非塩素系フッ化炭化水素に比べて非常に低いことから、見直されている。すなわち、これらの化合物は冷媒として古くから使用されていたが、上記フロン系冷媒で培われた圧縮機、凝縮器、絞り装置、蒸発器等からなり、これらの間で冷媒を循環させる冷却効率の高い冷凍システムに採用することが検討され、低級炭化水素冷媒用の潤滑剤として、冷媒と相溶性のある、例えばナフテン系又はパラフィン系の鉱物油、アルキルベンゼン油、エーテル油、エステル油、フッ素油が提案されている（特開平 10-130685 号公報）。

【0003】 しかしながら、炭化水素冷媒は鉱油等の潤滑剤に対する溶解度が大きいため、上記のような潤滑剤を用いると、潤滑剤の粘度が低くなり、潤滑性を確保できなくなる。また、炭化水素冷媒の場合、その充填量を

多くする必要があるが、冷媒である低級炭化水素は可燃性であるため、その充填量はできる限り低くすることが要求されている。

【0004】 また、一部の水素をフッ素置換した炭化水素冷媒（以下、「HFC」冷媒ともいう）を用いる冷凍机油として、ネオペンチルグリコールやペンタエリスリトール等の二価又は四価のアルコールと 2-エチルヘキサン酸や 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とのエステルを使用することが提案されている（例えば、特許第 2850983 号公報や特許第 2843310 号公報）。ところで、これらのエステルを単独で用いると、あるものは、低温流動性が悪くて、コンプレッサーの摺動部分への油戻りが悪かったり、他のものは粘度が低く過ぎて潤滑性が充分でなかったり、また逆にあるものは粘度が高すぎて冷却効率を低下させる等の問題がある。このため、2 種のエステルを混合して用いられているが、例えば、ペンタエリスリトールと 2-エチルヘキサン酸のエステルと、ネオペンチルグリコールと 2-エチルヘキサン酸のエステルとを混合したものでも、低温流動性が充分でなく、コンプレッサーの摺動部分への油戻りが悪く、また、ペンタエリスリトールと 2-エチルヘキサン酸のエステルと、ペンタエリスリトールと 2-エチルヘキサン酸及び 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合物のエステルとを混合したものは、粘度が高すぎて冷却効率を低下させるとともに、低温での二層分離温度が高いためコンプレッサー部分で油切れを起こし、さらに、ネオペンチルグリコールと 2-エチルヘキサン酸のエステルと、ペンタエリスリトールと 2-エチルヘキサン酸及び 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸の混合物のエステルとを混合したものは、両エステルの相溶性が悪く、ネオペンチルグリコールと 2-エチルヘキサン酸とのエステルのみがコンプレッサー摺動部分へ戻るため潤滑性を著しく損なう等の問題があった。

【0005】 すなわち、コンプレッサーの摺動部分への油戻りの特性は、上述のエステルであっても必ずしも十分とはいせず、結果的にコンプレッサー摺動部を摩耗させる懸念を抱えている。また、上記の好ましくない低温特性のなかには、固体物を形成してキャビラリーを詰まらせたり、コンプレッサーの吐出弁に堆積することなども含まれる。結果的にこれらが複合的に作用して、摺動部分への油戻り特性や冷却効率の低下、あるいは好ましくない機械的トラブルや機械寿命を左右する摺動部の摩耗を生じることから、これを改良することが強く望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記課題を解決したもので、本発明の目的は、炭化水素冷媒及び／又は HFC 冷媒に対して適度の相溶性、溶解性を有し、低温における固体物の析出を最小にし、特にコンプレッサー摺動部の摩耗を低減して耐久性を向上した冷凍机油

を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために、鋭意研究を進めた結果、極めて限られたエステルが、高い電気絶縁性、低い吸湿性、高い熱酸化安定性を有しながら、炭化水素冷媒やHFC冷媒に対し程良い相溶性、溶解性を有するとともに、コンプレッサー摺動部の低摩耗を実現した優れた潤滑性や低温特性を有していることを見出し、本発明に想到した。

【0008】本発明は、ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸とのエステルを10～60重量%、ネオペンチルグリコールと2-エチルヘキサン酸とのエステルを10～50重量%、及びペンタエリスリトールと、2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸を混合重量比3/7～7/3で混合した混合物とのエステルを20～60重量%で混合したエステルを含み、40°Cにおける動粘度が10～50mm²/sであることからなる炭化水素冷媒及び／又は一部の水素をフッ素置換した炭化水素冷媒を用いた冷凍機用潤滑油組成物に関する。

【0009】

【発明の実施の態様】本発明に係るエステルは、上記ペントエリスリトールあるいはネオペンチルグリコールと2-エチルヘキサン酸とあるいは2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合物との脱水反応によるエステル化反応、あるいは脂肪酸の誘導体である酸無水物、酸クロライド等を経由しての一般的なエステル化反応や各誘導体のエステル交換反応によって得ることができる。

【0010】上記方法で得られるエステルは、未反応で残存する酸及び水酸基を特に制限するものではないが、カルボキシル基や水酸基は残存しないことが好ましい。カルボキシル基の残存量が多いと、冷凍機内部に使用されている金属との反応により金属石けんなどを生成し、沈殿するなどの好ましくない現象も起こるため、酸価が3mgKOH/g以下のものが好ましく、0.1mgKOH/g以下のものがより好ましい。また、水酸基の残存量が多いと、エステルが低温において白濁し、冷凍サイクルのキャピラリー装置を閉塞させる等、好ましくない現象が起こるため、水酸基価は50mgKOH/g以下とすることが好ましく、10mgKOH/g以下のものがより好ましい。

【0011】また、上記のペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合物のエステルでは、例えば、2-エチルヘキサン酸が重量比7/3を超えて過剰とすると、低温で結晶化（固化）が起り、逆に、3,5,5-トリメチルヘキサン酸が7/3を超えて過剰としても、低温で結晶化（固化）するという問題が生じるため、この酸の混合重量比は3/7～7/3の範囲とする。

【0012】本発明は、1) ペントエリスリトールと2

-エチルヘキサン酸とのエステル、2) ネオペンチルグリコールと2-エチルヘキサン酸とのエステル、及び3) ペントエリスリトールと2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合物とのエステルであって、前記2-エチルヘキサン酸と3,5,5-トリメチルヘキサン酸との混合重量比が3/7～7/3であるエステルを混合したものいわゆる基油として用いる。この場合、前記1) のエステルの混合量を、10重量%以下とすると、混合エステルの潤滑性が低下し、また60重量%以上とすると低温で結晶化が起こる。

【0013】また、2) のエステルの混合量を10重量%以下とすると、混合エステルの粘度を適正に調整できず、また50重量%以上とすると、混合エステルの潤滑性が低下するという問題がある。さらに、3) のエステルの混合量を、20重量%以下とすると、低温での結晶化の問題が生じ、また60重量%以上とすると、混合エステルの粘度を適正にできないという問題がある。したがって、上記1) のエステルを10～60重量%、2) のエステルを10～50重量%、及び3) のエステルを20～60重量%で混合する。

【0014】この混合エステルは、冷凍システムを適正に作動させ、かつ高い効率を確保するため、40°Cにおける動粘度が10～50mm²/sになるように、上記範囲で混合比率を適宜選定して調製する。

【0015】上記混合エステルからなる本発明の冷凍機油は、炭化水素冷媒及びHFC冷媒を用いた冷凍機油として用いると、低温から高温までの広い領域で、相互に適切な相溶性、溶解性を示してその潤滑性及び熱安定性を大幅に向上させることができる。さらに、代替フロン用冷凍機油として用いられているポリアルキレンジグリコール等に較べると、はるかに電気絶縁性が高く、かつ吸湿性も小さい。

【0016】なお、本発明に係る冷凍機油には、冷凍機油としての機能を満足する範囲において、PAGや鉱油等の潤滑油を適宜混合でき、また従来、冷凍機油に使用されている酸化防止剤、摩耗防止剤、エポキシ化合物等の添加剤を適宜添加することができる。

【0017】本発明の冷凍機油は、炭素数1～5の低級炭化水素、具体的には、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン等、一部をフッ素置換した炭化水素、具体的にはジフルオロメタン、テトラフルオロエタン等、あるいはそれらの2種以上を組み合わせた混合物を冷媒として用いる冷凍機の潤滑油として用いられる。特には、圧縮機、凝縮器、膨張弁又はキャピラリーチューブ等の冷媒流量制御部、蒸発器等を有し、これらの間で冷媒を循環させる冷却効率の高い冷凍システムに、なかでも、ロータリーコンプレッサー等の高圧コンプレッサーを有する冷凍機における潤滑油として、好適に使用できる。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明す

る。

【0019】供試油の調製

次の6種のエステルを表1に示す割合で混合して供試油を調製した。この供試油の動粘度、酸価、水酸基価をそれぞれ表1に示した。

【0020】(a) ペンタエリスルトールと2-エチルヘキサン酸とのエステル(40°Cにおける動粘度: 4.5 mm²/s)

(b) ネオペンチルグリコールと2-エチルヘキサン酸とのエステル(40°Cにおける動粘度: 7.5 mm²/s)

(c) ペンタエリスルトールと、2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合物(重量比1/1)とのエステル(40°Cにおける動粘度: 6.5 mm²/s)

10 (d) ペンタエリスルトールと、2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合物(重量比2/3)とのエステル(40°Cにおける動粘度: 7.5 mm²/s)

(e) ペンタエリスルトールと、2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合物(重量比8/2)とのエステル(40°Cにおける動粘度: 9.5 mm²/s)

(f) ペンタエリスルトールと、2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチルヘキサン酸の混合物(重量比2/8)とのエステル(40°Cにおける動粘度: 5.2 mm²/s)

【0021】
【表1】

	エステルの種類(重量部)						動粘度 (mm ² /s @40°C)	酸価 (mgKOH/g)	水酸基価 (mgKOH/g)
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)			
実施例1	40	20	40	—			3.1	0.01	2.0
実施例2	20	40	40	—			2.0	0.01	2.2
実施例3	40	40	20	—			1.7	0.01	1.7
実施例4	50	20	—	30			2.9	0.01	1.5
実施例5	10	40	—	50			2.4	0.01	2.1
比較例1	100	—	—	—			4.5	0.01	0.8
比較例2	—	30	70	—			3.0	0.01	2.8
比較例3	80	20	—	—			2.8	0.01	1.0
比較例4	5	50	—	45			2.0	0.01	2.1
比較例5	50	5	—	45			5.2	0.01	1.7
比較例6	30	30	—	—	40		3.2	0.01	2.3
比較例7	30	20	—	—		5.0	3.2	0.01	2.5

【0022】供試油の評価

上記供試油について、次の評価を行った。

【0023】(1) 安定流動点

供試油を-10°Cで48時間静置して、結晶(固体)の析出を目視で観察した。48時間後における評価の基準として、各試料の状態が試験前の状態と全く同じ場合を「O」とし、また白濁、もや等を含めて固形物の析出が認められた場合を「×」とした。

【0024】(2) コンプレッサー耐久テスト

冷蔵庫用コンプレッサーに表1の供試油を250ml入れ、冷媒としてR134aを20g使用し、次の条件で

耐久テストを行った。

30 <条件> 吐出圧力: 3.0 kg/cm²·G、吸入圧力: 1 kg/cm²·G、コンプレッサー表面温度(頂上): 90°C、運転時間: 500時間

耐久テスト後にコンプレッサーを分解し、吐出弁の汚れ及び摺動部の摩耗評価を行った。この評価は、A: 汚れ又は摩耗なし、B: 汚れ又は摩耗が若干あり、C: 汚れ又は摩耗あり、D: 汚れ又は摩耗が多い、の4段階の基準で行った。これらの評価試験の結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

	安定流動点 (-10°C × 48hr)	コンプレッサーテスト	
		吐出弁の汚れ	摩耗
実施例 1	○	A	A
実施例 2	○	A	A
実施例 3	○	A	A
実施例 4	○	A	A
実施例 5	○	A	A
比較例 1	×	A	A
比較例 2	○	D	C
比較例 3	×	A	A
比較例 4	○	D	D
比較例 5	×	B	A
比較例 6	×	B	A
比較例 7	×	C	A

【0026】(3) 炭化水素冷媒を用いたコンプレッサ

一耐久テスト

実施例1～5の供試油について、冷媒としてイソブテンを用いて、前記と同様なコンプレッサー耐久テストを、次の試験条件で実施し評価した。

<条件> 吐出圧力：10kg/cm²・G、吸入圧力：0kg/c 20 m²・G、コンプレッサー表面温度（頂上）：100°C、運転時間：500時間この試験の結果、何れの供試油についても吐出弁の汚れ及び摺動部の摩耗は認められなかつ

た。

【0027】

【発明の効果】本発明の冷凍機油は、炭化水素及び／又はHFC冷媒に対し程良い相溶性、溶解性を有するとともに、低温における固体物の析出を最小にし、特にコンプレッサー摺動部の摩耗を低減して耐久性を向上し、かつ、高い電気絶縁性、低い吸湿性、良好な潤滑性、高い熱酸化安定性を有しているため、冷凍機油として総合性能に優れているという格別の効果を奏する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)